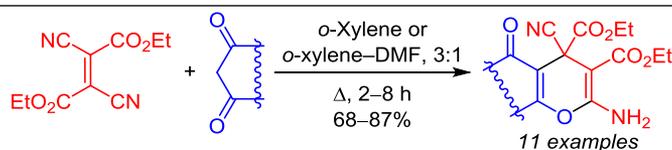


[3+3]-Аннелирование диэтилдицианофумарата и циклических 1,3-дикарбонильных соединений: синтез конденсированных диэтил-2-амино-4-циано-4*H*-пиран-3,4-дикарбоксилатов

Максим Р. Демидов¹, Виталий А. Осянин^{1*}

¹ Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: VOsyenin@mail.ru

Поступило 26.07.2024
Принято после доработки 18.08.2024

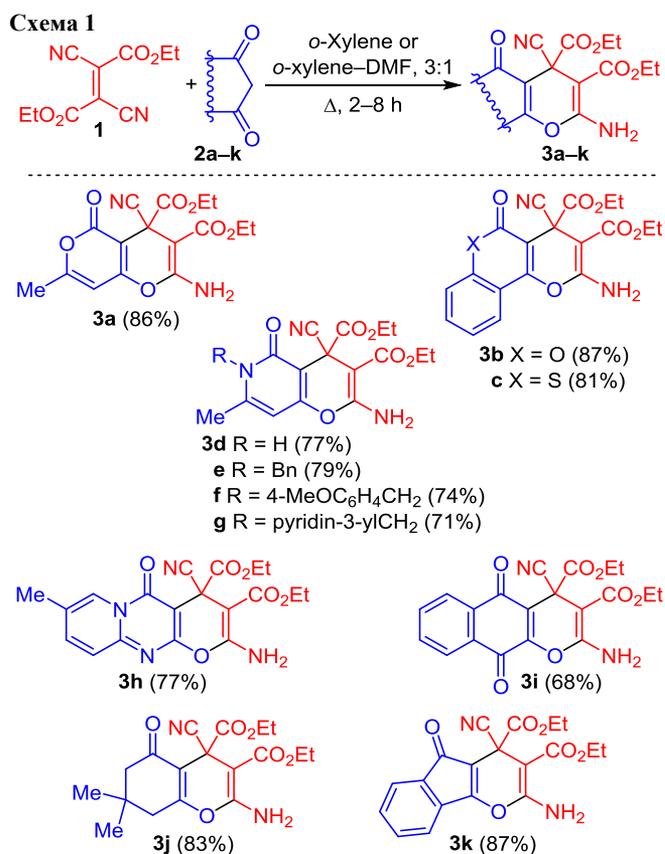


При взаимодействии диэтилдицианофумарата с 1,3-дикарбонильными соединениями карбо- и гетероциклического ряда протекает [3+3]-аннелирование с образованием конденсированных диэтил-2-амино-4-циано-4*H*-пиран-3,4-дикарбоксилатов. Каскадное превращение включает присоединение по Михаэлю енольной формы СН-кислоты к двойной связи диэтилдицианофумарата и последующую циклизацию по Торпу–Циглеру.

Ключевые слова: диэтил-2-амино-4-циано-4*H*-пиран-3,4-дикарбоксилаты, диэтилдицианофумарат, циклические 1,3-дикарбонильные соединения, реакция Михаэля, циклизация по Торпу–Циглеру.

Аза-реакция Михаэля с участием диалкилдицианофумаратов в качестве электрофильных олефинов достаточно широко используется в синтезе азотсодержащих гетероциклов: при получении производных 1,3,5-оксадиазола, пирозолона и оксадиазинона из гидразидов карбоновых кислот,¹ при получении 5-аминопиразолов из гидразинов или семикарбазида,² конденсированных 2-оксопиперазинов и пиазинов из 1,2-диаминов,³ а также при получении производных морфолин-2-она из β-аминоспиртов⁴ и пиазолол[1,5-*a*]пиазиминов из 3-аминопиразолов.⁵ В то же время карбо-вариант реакции Михаэля,^{5,6} продуктами которой потенциально могут быть различные 2-амино-4*H*-пираны,⁷ остается практически неопианным. Интерес к подобным системам обусловлен в первую очередь широким спектром их биологического действия, особенно противораковой активностью.⁸

Мы показали, что взаимодействие диэтилдицианофумарата (1) с циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями 2а–к в среде кипящего *o*-ксилола или смеси *o*-ксилола и ДМФА (3:1) приводит к продуктам [3+3]-аннелирования – конденсированным диэтил-2-амино-4-циано-4*H*-пиран-3,4-дикарбоксилатам 3а–к (схема 1). В качестве СН-кислот использовались такие γ-гидроксилактоны, как 4-гидрокси-6-метил-2-пирон (2а) и 4-гидроксикумарин (2б), 4-гидроксиитикумарин (2с), γ-гидроксилактамы (4-гидрокси-6-метил-2-пиадон (2д) и его *N*-замещенные производные 2е–г), 7-метил-2*H*-пиадо[1,2-*a*]пиазимидин-2,4(3*H*)-дион (2h), 2-гидрокси-



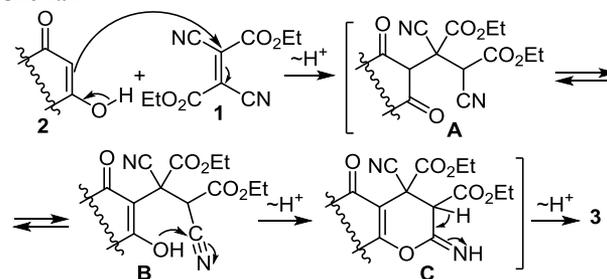
1,4-нафтохинон (**2i**), а также димедон (**2j**) и индандион-1,3 (**2k**). В зависимости от природы СН-кислоты время реакции составляет от 2 до 8 ч. Реакция протекает в отсутствие какого-либо катализатора, при этом продукты могут быть очищены однократной перекристаллизацией из EtOH без использования колоночной хроматографии. При использовании *o*-ксилола **4H**-пираны **3a–k** выпадают в осадок при охлаждении. Однако в случае γ -гидроксилактамов **2d–j** синтез проводили с добавлением ДМФА из-за плохой растворимости исходных СН-кислот даже в кипящем *o*-ксилоле.

В ИК спектрах конденсированных **4H**-пиранов **3a–k** полосы поглощения карбонильных групп сложноэфирного типа обнаруживаются в области 1732–1756 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^1H триплетные сигналы при 1.13–1.42 м. д. с КССВ 7.2 Гц соответствуют метильным протонам сложноэфирных групп. Диастереотопные метиленовые протоны сложноэфирных групп проявляются в виде мультиплетов в области 4.03–4.45 м. д. Протоны аминогруппы обнаруживаются либо в виде сильно уширенных сигналов при 6.66–6.98 м. д. (в растворе CDCl_3), либо в виде узких синглетов в области 8.21–8.28 м. д. (в растворе $\text{DMSO-}d_6$). В спектрах ЯМР ^{13}C метильные и метиленовые атомы углерода сложноэфирных групп резонируют при 14.0–14.6 и 60.3–63.8 м. д. соответственно. Четвертичный атом углерода С-4 пиранового цикла проявляется в области 40.5–43.2 м. д. Из sp^2 -гибридных атомов углерода наиболее экранированными оказываются атомы в положении 3 (при 72.5–75.6 м. д.), что обусловлено донорным влиянием аминогруппы и пиранового атома кислорода.

Механизм реакции, по-видимому, включает сопряженное присоединение енольной формы 1,3-дикарбонильного соединения **2** к электронно-дефицитной двойной связи олефина с образованием аддукта Михаэля **A**. Интермедиат **A** через енол **B** циклизуется в иминолактон **C**, который изомеризуется в аминопиран **3** (схема 2).

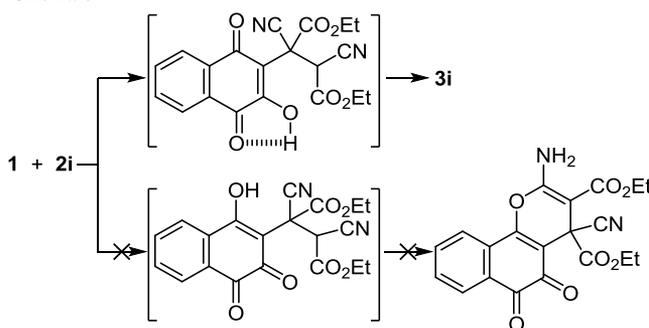
Следует отметить, что при использовании в гетероциклизации 2-гидрокси-1,4-нафтохинона (**2i**) и 7-метил-2H-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-2,4(3H)-диона (**2h**) воз-

Схема 2



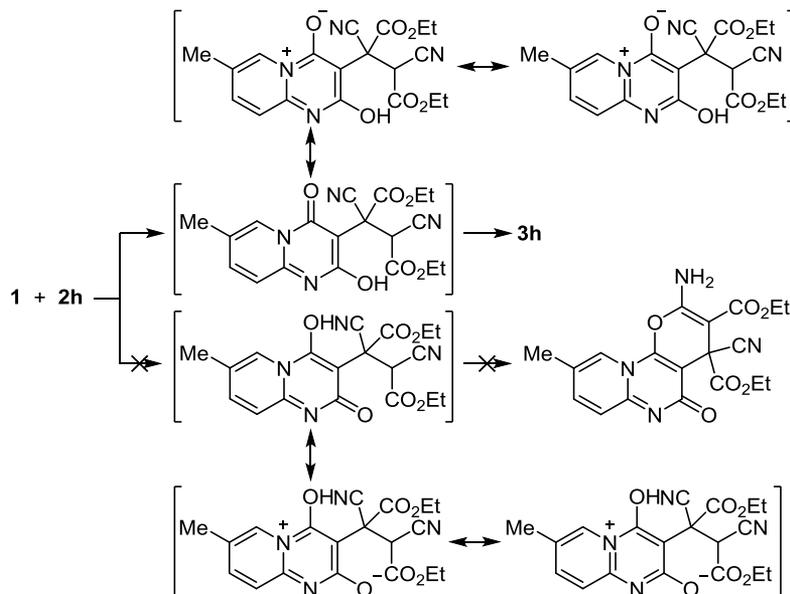
можно образование двух региоизомеров. Однако при взаимодействии диэтилдицианофумарата (**1**) с нафтохиноном **2i** образуется только "линейный" изомер **3i**, что, по-видимому, связано с большей устойчивостью соответствующей енольной формы аддукта Михаэля, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью, по сравнению с альтернативным енолом, дестабилизированным электростатическим отталкиванием между карбонильными атомами кислорода (схема 3).

Схема 3



В случае пиридопиримидиндиона **2h** также выделен "линейный" изомер **3h**, что может быть связано с большей устойчивостью енольной формы аддукта Михаэля, для которой в резонансных структурах противоположные заряды находятся на меньшем расстоянии друг от друга (схема 4).

Схема 4



Таким образом, мы показали, что в реакции с циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями диэтилдицианофумарат выступает в качестве 1,3-С,С-биэлектрофила, что приводит к формированию 4*H*-пирановой системы.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1, оснащенный приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно), а также DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в CDCl_3 или $\text{DMCO-}d_6$, внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителей ($\text{DMCO-}d_6$: 2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C ; CDCl_3 : 7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.2 м. д. для ядер ^{13}C). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Merck Silica gel 60 F_{254} , элюент CHCl_3 , проявление в УФ свете и парах I_2 . Для колоночной хроматографии использован силикагель, фракция 0.04–0.063 мм (Merck).

Получение диэтил-2-амино-4-циано-4*H*-пиран-3,4-дикарбоксилатов 3а–к (общая методика). Смесь 0.22 г (1 ммоль) диэтилдицианофумарата (**1**) и 1 ммоль 1,3-дикарбонильного соединения **2а–к** нагревают при кипении в 6 мл *o*-ксилола или смеси 6 мл *o*-ксилола и 2 мл ДМФА (в случае γ -гидроксилактамов **2д–j**) в атмосфере аргона до исчезновения исходных соединений по ТСХ (2–8 ч). Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают холодным *o*-ксилолом и перекристаллизовывают из EtOH . При проведении синтеза с добавлением ДМФА растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают перекристаллизацией из EtOH .

Диэтил-2-амино-7-метил-5-оксо-4-циано-4*H*,5*H*-пирано[4,3-*b*]пиран-3,4-дикарбоксилат (3а). Время реакции 3 ч. Выход 300 мг (86%), бесцветные кристаллы, т. пл. 220–222°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3399, 3294, 2986, 2963, 1751, 1686, 1616, 1589, 1520, 1365, 1346, 1288, 1219, 1092, 1053, 826, 787. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.33 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 1.38 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 2.28 (3*H*, с, 7- CH_3); 4.17–4.42 (4*H*, м, 2 CH_2); 5.93 (1*H*, с, Н-8); 6.81 (2*H*, уш. с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 14.1 (CH_3); 20.2 (7- CH_3); 41.6 (С-4); 61.2 (CH_2); 63.6 (CH_2); 75.1 (С-3); 97.4; 97.8 (8- CH); 117.3; 158.0; 158.7; 160.3; 165.0; 167.0; 168.6. Найдено, %: С 55.10; Н 4.58; N 7.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 55.17; Н 4.63; N 8.04.

Диэтил-2-амино-5-оксо-4-циано-4*H*,5*H*-пирано[3,2-*c*]хромен-3,4-дикарбоксилат (3б). Время реакции 3 ч. Выход 335 мг (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 229–331°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3406, 3294, 2982, 1732, 1694, 1655, 1609, 1362, 1281, 1231, 1099, 764. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.36 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 1.40 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 4.21–4.45 (4*H*, м, 2 CH_2); 7.05 (2*H*, уш. с, NH_2); 7.33–7.39 (2*H*, м, Н Ar); 7.63–7.67 (1*H*, м, Н Ar); 7.82 (1*H*, д, *J* = 8.0, *J* = 1.4, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C

(CDCl_3), δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 14.2 (CH_3); 42.3 (С-4); 61.3 (CH_2); 63.8 (CH_2); 75.1 (С-3); 100.3; 112.2; 117.2 (CH); 117.3; 123.1 (CH); 125.0 (CH); 134.3 (CH); 152.9; 154.6; 157.9; 158.8; 166.9; 168.6. Найдено, %: С 59.30; Н 4.22; N 7.18. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 59.38; Н 4.20; N 7.29.

Диэтил-2-амино-5-оксо-4-циано-4*H*,5*H*-тиохромено-[4,3-*b*]пиран-3,4-дикарбоксилат (3с). Время реакции 3 ч. Выход 325 мг (81%), бесцветные кристаллы, т. пл. 244–245°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3422, 3310, 2986, 1736, 1694, 1636, 1585, 1528, 1339, 1288, 1227, 1103, 779, 733. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.37 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 1.40 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 4.20–4.41 (4*H*, м, 2 CH_2); 6.92 (2*H*, уш. с, NH_2); 7.46–7.51 (2*H*, м, Н Ar); 7.58–7.62 (1*H*, м, Н Ar); 8.14 (1*H*, д, *J* = 8.0, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 14.2 (CH_3); 42.9 (С-4); 61.2 (CH_2); 63.5 (CH_2); 75.0 (С-3); 110.6; 117.5; 120.2; 125.9 (CH); 126.3 (CH); 127.1 (CH); 132.0 (CH); 136.0; 155.0; 157.6; 167.1; 168.9; 176.7. Найдено, %: С 56.89; Н 3.95; N 6.91; S 7.90. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 56.99; Н 4.03; N 7.00; S 8.01.

Диэтил-2-амино-7-метил-5-оксо-4-циано-5,6-дигидро-4*H*-пирано[3,2-*c*]пиридин-3,4-дикарбоксилат (3д). Время реакции 4 ч. Выход 267 мг (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 264–265°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3352, 3287, 3202, 2990, 1754, 1686, 1659, 1620, 1589, 1516, 1396, 1292, 1238, 1196, 1099, 1030, 590. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.166 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 1.174 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 2.17 (3*H*, с, 7- CH_3); 4.03–4.17 (4*H*, м, 2 CH_2); 5.92 (1*H*, с, Н-8); 8.21 (2*H*, с, NH_2); 11.90 (1*H*, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 14.3 (CH_3); 14.6 (CH_3); 19.0 (7- CH_3); 42.0 (С-4); 60.2 (CH_2); 62.4 (CH_2); 72.6 (С-3); 96.0 (8- CH); 101.3; 119.1; 149.3; 156.7; 159.6; 161.3; 167.2; 169.2. Найдено, %: С 55.26; Н 4.88; N 12.01. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: С 55.33; Н 4.93; N 12.10.

Диэтил-2-амино-6-бензил-7-метил-5-оксо-4-циано-5,6-дигидро-4*H*-пирано[3,2-*c*]пиридин-3,4-дикарбоксилат (3е). Время реакции 3 ч. Выход 345 мг (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 270–271°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3358, 3248, 2978, 1759, 1686, 1651, 1589, 1206, 1055, 733, 615. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.15 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 1.18 (3*H*, т, *J* = 7.2, CH_3); 2.28 (3*H*, с, 7- CH_3); 4.03–4.17 (4*H*, м, 2 CH_2); 5.20 (1*H*, д, *J* = 16.0, CH_2Ph); 5.30 (1*H*, д, *J* = 16.0, CH_2Ph); 6.16 (1*H*, с, Н-8); 7.05 (2*H*, д, *J* = 7.3, Н Ar); 7.23 (1*H*, т, *J* = 7.3, Н Ar); 7.30 (2*H*, т, *J* = 7.3, Н Ar); 8.27 (2*H*, с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 14.3 (CH_3); 14.6 (CH_3); 20.3 (7- CH_3); 42.7 (С-4); 47.0 (CH_2); 60.3 (CH_2); 62.6 (CH_2); 72.5 (С-4); 98.0 (8- CH); 101.6; 119.0; 126.7 (CH); 127.9 (2CH); 129.3 (2CH); 136.9; 151.0; 155.3; 159.5; 161.1; 167.2; 169.0. Найдено, %: С 63.06; Н 5.25; N 9.51. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: С 63.15; Н 5.30; N 9.61.

Диэтил-2-амино-7-метил-6-(4-метоксибензил)-5-оксо-4-циано-5,6-дигидро-4*H*-пирано[3,2-*c*]пиридин-3,4-дикарбоксилат (3ф). Время реакции 3 ч. Выход 345 мг (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 256–258°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3358, 3240, 2982, 1759, 1682, 1651, 1603, 1516, 1369, 1288, 1250, 1209, 1055, 1024, 806, 637. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.15–1.20 (6*H*, м, 2 CH_3); 2.29 (3*H*, с, CH_3); 3.68 (3*H*, с, 7- CH_3); 4.04–4.17 (4*H*, м, 2 CH_2CH_3); 5.11 (1*H*, д, *J* = 15.6, CH_2); 5.22 (1*H*,

д, $J = 15.6$, CH₂); 6.13 (1H, с, H-8); 6.85 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.02 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 8.26 (2H, с, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 14.3 (CH₃); 14.6 (CH₃); 20.3 (7-CH₃); 42.7 (C-4); 46.5 (CH₂); 55.6 (CH₃); 60.3 (CH₂O); 62.6 (CH₂O); 72.6 (C-3); 97.9 (8-CH); 101.6; 114.6 (2CH); 119.0; 128.3 (2CH); 128.7; 151.0; 155.2; 159.0; 159.5; 161.1; 167.2; 169.0. Найдено, %: C 61.57; H 5.32; N 8.90. C₂₄H₂₅N₃O₇. Вычислено, %: C 61.66; H 5.39; N 8.99.

Диэтил-2-амино-7-метил-5-оксо-6-(пиридин-3-ил-метил)-4-циано-5,6-дигидро-4H-пирано[3,2-с]пиридин-3,4-дикарбоксилат (3g). Время реакции 3 ч. Выход 310 мг (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 223–224°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3383, 3283, 2978, 1748, 1682, 1651, 1585, 1211, 1092, 1053, 818, 787, 718, 579, 559. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 1.13 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 1.17 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 2.32 (3H, с, 7-CH₃); 4.02–4.17 (4H, м, 2CH₂CH₃); 5.22 (1H, д, $J = 16.0$, CH₂); 5.31 (1H, д, $J = 16.0$, CH₂); 6.18 (1H, с, H-8); 7.33 (1H, д, $J = 8.0$, $J = 4.8$, H Py); 7.46 (1H, д, $J = 8.0$, $J = 1.9$, H Py); 8.28 (2H, с, NH₂); 8.36 (1H, д, $J = 1.6$, H Py); 8.45 (1H, д, $J = 4.8$, $J = 1.6$, H Py). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 14.3 (CH₃); 14.6 (CH₃); 20.4 (7-CH₃); 42.6 (C-4); 45.1 (CH₂); 60.3 (CH₂O); 62.6 (CH₂O); 72.5 (C-3); 98.2 (8-CH); 101.6; 119.0; 124.2 (CH); 132.6 (CH); 134.8; 148.6 (CH); 149.2 (CH); 150.9; 155.4; 159.5; 161.1; 167.2; 169.0. Найдено, %: C 60.19; H 4.99; N 12.65. C₂₂H₂₂N₄O₆. Вычислено, %: C 60.27; H 5.06; N 12.78.

Диэтил-2-амино-8-метил-5-оксо-4-циано-4H,5H-пирано[2,3-*d*]пиридо[1,2-*a*]пиримидин-3,4-дикарбоксилат (3h). Время реакции 7 ч. Выход 307 мг (77%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 250–251°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3377, 3281, 2982, 1736, 1674, 1624, 1518, 1369, 1267, 1229, 1096, 843. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.36 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 1.41 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 2.44 (3H, с, 8-CH₃); 4.20–4.42 (4H, м, 2CH₂); 7.52 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.75 (1H, д, $J = 8.9$, $J = 1.9$, H Ar); 8.82 (1H, с, H Ar). Сигнал протонов аминогруппы выявить не удается из-за сильного уширения сигнала. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.1 (CH₃); 14.3 (CH₃); 18.4 (8-CH₃); 43.2 (C-4); 60.9 (CH₂); 63.3 (CH₂); 74.6 (C-3); 90.9; 117.9; 124.9 (CH); 125.8; 126.9 (CH); 142.1 (CH); 149.1; 156.5; 157.5; 159.3; 167.2; 169.1. Найдено, %: C 57.33; H 4.49; N 13.94. C₁₉H₁₈N₄O₆. Вычислено, %: C 57.28; H 4.55; N 14.06.

Диэтил-2-амино-5,10-диоксо-4-циано-5,10-дигидро-4H-бензо[*g*]хромен-3,4-дикарбоксилат (3i). Время реакции 8 ч. Выход 270 мг (68%), оранжевые кристаллы, т. пл. 230–231°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3410, 3302, 2982, 1759, 1682, 1659, 1616, 1520, 1331, 1292, 1273, 1207, 1173, 1115, 1080, 1053, 1026, 968, 721. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.36 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 1.42 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 4.20–4.44 (4H, м, 2CH₂); 6.92 (2H, уш. с, NH₂); 7.75–7.83 (2H, м, H Ar); 8.10–8.14 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.0 (CH₃); 14.2 (CH₃); 42.2 (C-4); 61.2 (CH₂); 63.8 (CH₂); 74.4 (C-3); 117.0; 118.2; 127.0 (CH); 127.2 (CH); 130.0; 131.2; 134.5 (CH); 135.4 (CH); 148.6; 158.1; 166.9; 168.4; 176.4; 181.3. Найдено, %: C 60.52; H 4.03; N 6.99. C₂₀H₁₆N₂O₇. Вычислено, %: C 60.61; H 4.07; N 7.07.

Диэтил-2-амино-7,7-диметил-5-оксо-4-циано-5,6,7,8-тетрагидро-4H-хромен-3,4-дикарбоксилат (3j). Время реакции 2 ч. Выход 300 мг (83%), бесцветные кристаллы,

т. пл. 155–156°C (т. пл. 112°C⁷). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3418, 3298, 2963, 2905, 2223, 1742, 1694, 1670, 1611, 1288, 1246, 1227, 1169, 1092, 1053, 1018, 787, 752. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.09 (3H, с, 7-CH₃); 1.13 (3H, с, 7-CH₃); 1.32 (3H, т, $J = 7.2$, CH₂CH₃); 1.37 (3H, т, $J = 7.2$, CH₂CH₃); 2.31 (1H, д, $J = 16.3$, CH₂); 2.37 (1H, д, $J = 16.3$, CH₂); 2.43 (1H, д, $J = 17.9$, CH₂); 2.50 (1H, д, $J = 17.9$, CH₂); 4.15–4.35 (4H, м, 2CH₂CH₃); 6.66 (2H, уш. с, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.0 (CH₂CH₃); 14.2 (CH₂CH₃); 27.8 (7-CH₃); 28.4 (7-CH₃); 32.2 (C-7); 41.0 (CH₂); 41.1 (C-4); 50.6 (CH₂); 60.9 (CH₂O); 63.1 (CH₂O); 75.2 (C-3); 110.4; 118.0; 158.3; 163.2; 167.4; 169.2; 194.7. Найдено, %: C 59.59; H 6.05; N 7.62. C₁₈H₂₂N₂O₆. Вычислено, %: C 59.66; H 6.12; N 7.73.

Диэтил-2-амино-5-оксо-4-циано-4,5-дигидроиндено-[1,2-*b*]пиран-3,4-дикарбоксилат (3k). Время реакции 8 ч. Выход 305 мг (87%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 218–219°C (т. пл. 211–212°C⁷). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3410, 3302, 2982, 2247, 1734, 1694, 1663, 1612, 1512, 1373, 1331, 1254, 1096, 1061, 1038, 922, 764, 721, 710. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.32 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 1.39 (3H, т, $J = 7.2$, CH₃); 4.19–4.42 (4H, м, 2CH₂); 6.98 (2H, уш. с, NH₂); 7.25–7.28 (1H, м, H Ar); 7.37–7.45 (2H, м, H Ar); 7.49–7.51 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.1 (2CH₃); 40.5 (C-4); 61.2 (CH₂); 63.7 (CH₂); 75.6 (C-3); 104.4; 117.2; 119.6 (CH); 123.1 (CH); 131.1 (CH); 131.9 (CH); 133.2; 134.4; 159.7; 166.9; 167.1; 167.7; 188.2. Найдено, %: C 61.92; H 4.33; N 7.50. C₁₉H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: C 61.96; H 4.38; N 7.61.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H и ¹³C всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-73-00265) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

Список литературы

- (a) Abdel-Aziz, M.; Abu-Rahma, G. e.-D. A.; Hassan, A. A. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 3480. (b) Hassan, A. A.; Ibrahim, Y. R.; Shawky, A. M. *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 998.
- Yamada, Y.; Yasuda, H.; Yoshizawa, K. *Heterocycles* **1998**, *48*, 2095.
- (a) Mlostoń, G.; Pieczonka, A. M.; Wróblewska, A.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Heterocycles* **2012**, *86*, 343. (b) Yamada, Y.; Yasuda, H. *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 1389. (c) Yamada, Y.; Yasuda, H.; Yoshihara, Y.; Yoshizawa, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 1317. (d) Yamada, Y.; Yasuda, H.; Kasai, M. *Heterocycles* **1999**, *51*, 2453.
- Mlostoń, G.; Pieczonka, A. M.; Ali, K. A.; Linden, A.; Heimgartner, H. *ARKIVOC* **2012**, (iii), 181.
- Ali, K. A.; Ragab, E. A.; Mlostoń, G.; Celeda, M.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2013**, *96*, 633.
- Mohrle, H.; Novak, H.-J. *Arch. Pharm.* **1982**, *315*, 1042.
- Rappoport, Z.; Ladkani, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2595.
- (a) Raj, V.; Lee, J. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 623. (b) Litvinov, Y. M.; Shestopalov, A. M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2011**, *103*, 175.